



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

541.849

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 28.10.75 (21) 2186266/04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

(43) Опубликовано 05.01.77. Бюллетень № 1

(45) Дата опубликования описания 31.03.77

(51) М. Кл.

C 01 F 1/22

(53) УДК 547.258.11.
.07 (086.8)

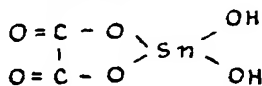
(72) Авторы
изобретения

Т. Ф. Доброхотова, В. П. Карлов, В. И. Безруков, В. И. Болжар,
Г. Н. Бутузов и Э. А. Манжгаладзе

(71) Заявитель

(54) ОКСАЛООЛОВЯННАЯ КИСЛОТА В КАЧЕСТВЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУОКИСИ ОЛОВА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Изобретение относится к оксалооловян-
ной кислоте формулы



используемой в качестве промежуточного
продукта для получения двуокиси олова, и
к способу ее получения.

Двуокись олова находит применение в
производстве прозрачных электропроводя-
щих полупроводниковых слоев, теплостой-
ких высокоомных постоянных и переменных
резисторов различного типа, катализаторов,
эмалей, ионообменных материалов и средств
для борьбы с обледенением и запотевани-
ем стекол автомашин, самолетов, кораблей
и различных приборов.

Известно получение электропроводящих
полупроводниковых слоев двуокиси олова
путем обработки стекла, нагретого до 50С-
550С, растворами хлорного олова SnCl_4 .

Однако работа с хлоридами четырех-
валентного олова сопровождается выделением
большого количества соляной кислоты

(в сточные воды и атмосферу), что вызыва-
ет значительную коррозию аппаратуры.

Предлагаемое соединение - оксалооло-
вянную кислоту получают окислением све-
жеполученного оксалата двухвалентного
олова перекисью водорода в водной среде
при 20-100С.

Оксалат двухвалентного олова при окис-
лении перекисью водорода полностью окис-
ляется, образуя прозрачный раствор окса-
лооловянной кислоты.

Пример 1. К 2 л воды добавля-
ют 500 г свежеполученного оксалата двух-
валентного олова, при перемешивании до-
бавляют 300 мл раствора 30%-ной переки-
си водорода, перемешивают при 70-80С
и получают прозрачный раствор оксалооло-
вянной кислоты, pH 1,65, содержащий
156,5 г/л двуокиси олова. Раствор мож-
но использовать для получения прозрачных
полупроводниковых слоев или порошкообраз-
ной двуокиси олова.

Пример 2. Из 2 л воды, 1 кг
свежеполученного оксалата двухвалентно-
го олова и 600 мл 30%-ной перекиси во-

BEST AVAILABLE COPY

дорода при перемешивании, наблюдая саморазогрев массы, получают прозрачный раствор, pH 1,62, содержащий 279 г/л двуокиси олова.

Кривая потенциометрического титрования 0,2 М раствора оксалооловянной кислоты едким натром имеет две точки эквивалентности, что свидетельствует о двухосновности полученной кислоты.

УФ-спектры поглощения, снятые на двухлучевом спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer в области 180-360 нм для $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, оксалооловянной кислоты и шавелевой кислоты, показывают, что оксалооловянная кислота является индивидуальным химическим соединением. В растворе присутствует анион $[\text{Sn}(\text{OH})_4\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$.

После обезвоживания (упаривания) или высушивания прозрачного раствора получа-

ют твердую воздушно-сухую оксалооловянную кислоту в виде порошка белого цвета насыпным весом $1,92 \text{ г/см}^3$, плотностью $3,0 \text{ г/см}^3$, растворимостью в воде 1020 г/л при 25°C и pH насыщенного раствора 1,60.

Воздушно-сухая кислота содержит (в вес.%) 63,20 (63,50) двуокиси олова, 34,10 (34,50) шавелевой кислоты и 2,70 (2,00) воды, что соответствует молярному соотношению 1:1:0,25. Содержание двуокиси олова определяют весовым методом, содержание шавелевой кислоты - перманганатометрически и количество воды - по разности, термогравиметрически и методом ИК-спектроскопии.

Воздушно-сухой препарат рентгенаморфный, однако электронограмма, снятая на электронографе ЭГ-100М, показывает, что соединение имеет кристаллическую структуру (см. таблицу).

Номер линии	Интенсивность линии I/I_1	Межплоскостное расстояние d
1	5,0	3,89
2	1,0	2,85
3	2,0	2,49
4	1,0	2,41
5	2,0	2,31
6	2,0	2,21
7	2,0	1,94
8	2,0	1,78
9	2,0	1,76
10	1,0	1,69
11	1,0	1,55
12	1,0	1,51
13	1,0	1,46
14	1,0	1,30
15	1,5	1,27
16	1,5	1,21
17	1,0	1,16

Номер линии	Интенсивность линии I/I_1	Межплоскостное расстояние d
18	1,0	1,13
19	1,0	1,06
20	1,0	0,91
21	1,0	0,84
22	1,0	0,80

Сравнение межплоскостных расстояний и интенсивностей линий оксалооловянной кислоты, шавелевой кислоты и известных соединений четырехвалентного олова позволяет сделать вывод, что оксалооловянная кислота – новое индивидуальное соединение со своей кристаллической структурой.

Термогравиметрический анализ препарата показывает наличие трех эффектов с экстремальными температурами 170, 220 и 360°C, причем последний экзоэффект не сопровождается убылью массы и, по данным рентгенофазового анализа, соответствует кристаллизации двуокиси олова SnO_2 (касситерит) с параметрами $a = 4.73 \text{ \AA}$ и $c = 3.18 \text{ \AA}$.

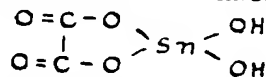
По данным ИК-спектров поглощения (таблетки KBr) для препаратов, прокаленных при 170 и 220°C, видно, что первый эндоэффект при 170°C соответствует уда-

лению воды, а второй при 220°C – разложению оксалатогруппы.

- 20 Порошки резистивных композиций на основе двуокиси олова, полученной из оксалооловянной кислоты, с добавкой сурьмы после прокаливания представляют собой твердые растворы на основе двуокиси олова и имеют низкое сопротивление.
- 25

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

- 30 1. Оксалооловянная кислота формулы



в качестве промежуточного продукта для получения двуокиси олова.

- 35 2. Способ получения соединения по п. 1, отличающийся тем, что свежеполученный оксалат двухвалентного олова окисляют перекисью водорода в водной среде при 20–100°C.
- 40

Составитель О. Смирнова

Редактор Т. Шарганова

Техред А. Демьянова

Корректор Н. Ковалева

Заказ 5823/17

Тираж 554

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

D1

<p>89606Y/50 DOBROKHOTOVA T F 28.10.75-SU-186266 (31.03.77) C071-07/22 Synthesis of oxalo-stannic acid intermediate - by oxidising stannous chloride with hydrogen peroxide in water, for use in stannic dioxide mfr.</p>	<p>E12 DOBRO/ 28.10.75 *SU-541-849</p>	<p>E(5-F, 35-H). 279</p>
<p>89606Y/50 DOBROKHOTOVA T F 28.10.75-SU-186266 (31.03.77) C071-07/22 Synthesis of oxalo-stannic acid intermediate - by oxidising stannous chloride with hydrogen peroxide in water, for use in stannic dioxide mfr.</p>	<p>E12 DOBRO/ 28.10.75 *SU-541-849</p>	<p>E(5-F, 35-H). 279</p>

Oxalostannic acid of formula (I) $O = C - O - \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \end{array} - Sn - \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ OH \quad OH \end{array}$ (I)

finds use as intermediate in the prepn. of SnO_2 . It is obtd. by oxidising freshly prepd. stannous oxalate (II) with H_2O_2 in aq. medium, at 20-100°C. The prod. (I) can be used e.g. to produce transparent semiconducting SnO_2 layers.

In an example, 500 g. of freshly prepd. (II) were added to 2 litres water followed by 300 ml. of 30% H_2O_2 , and the mixture stirred at 70-80°C to yield a clear soln. of (I) of pH 1.65 contg. 156.5 g/l. SnO_2 and suitable for subsequent prepn. of semiconducting layers or of SnO_2 powder.

SU-541849

